

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-126595  
(43)Date of publication of application : 11.05.1999

---

(51)Int.Cl. H01M 2/16  
D01F 8/06  
D04H 1/54  
H01M 10/24

---

---

(21)Application number : 09-288920 (71)Applicant : NIPPON GLASS FIBER CO LTD  
(22)Date of filing : 21.10.1997 (72)Inventor : OKUI YOSHIYUKI  
ISHIBE HISAO

---

## (54) ALKALINE BATTERY SEPARATOR AND ITS MANUFACTURE

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a separator for alkaline battery which can ensure a high level of electric insulating function, strength, liquid-retaining performance, and draftiness of the active material required of a separator, by making the separator thin-walled, through conventionally difficult, and lowering the manufacturing cost of the separator.

SOLUTION: Core-sheath composite fibers consisting of a low melting point polymer for sheath part and a high melting point polymer for core part are molded into a nonwoven fabric by the wet type manufacturing process. A nonwoven fabric of ultra-thin fibers is adhered to each side of the molded nonwoven fabric, and a laminated nonwoven fabric is accomplished, wherein the weight should be 15-55 g/m<sup>2</sup>, the rate of void be 40-80%, and the thickness be 0.05-0.12 mm. The resultant separator for alkaline battery exhibits a high performance.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision  
of rejection]

[Kind of final disposal of application  
other than the examiner's decision of  
rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

99 | 927576

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 許出願公開番号

特開平11-126595

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月11日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I	
H 0 1 M 2/16		H 0 1 M 2/16	L
			P
D 0 1 F 8/06		D 0 1 F 8/06	
D 0 4 H 1/54		D 0 4 H 1/54	A
H 0 1 M 10/24		H 0 1 M 10/24	
審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全 6 頁)			

(21) 出願番号 特願平9-288920

(22) 出願日 平成9年(1997)10月21日

(71) 出願人 000231408

日本硝子繊維株式会社  
三重県津市高茶屋小森町4902番地

(72) 発明者 奥井 良幸  
三重県津市高茶屋小森町4902番地 日本硝子繊維株式会社内

(72) 発明者 石部 久雄  
三重県津市高茶屋小森町4902番地 日本硝子繊維株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大野 精市

(54) 【発明の名称】 アルカリ電池セパレータおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 従来困難であったセパレータの薄肉化を行い、セパレータの製造コストを引き下げ、セパレータに必要な活物質の絶縁機能、強度、保液性および通気性を高いレベルで維持できるセパレータを提供する。

【解決手段】 低融点の鞘部ポリマーと高融点の芯部ポリマーとからなる芯鞘複合繊維を、湿式製造法により不織布に成形する。さらに、この不織布の両側に、極細繊維不織布を接着し、積層不織布とする。この積層不織布は、目付が15～55g/m<sup>2</sup>、空隙率が40～80%、厚みが0.05～0.12mmであって、アルカリ電池セパレータとして高い性能を発揮する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 低融点の鞘部ポリマーと高融点の芯部ポリマーとからなる芯鞘複合繊維を含む湿式製造法により成形された不織布の両側に、極細繊維不織布を接着した積層不織布であって、

目付が15～55g/㎡、空隙率が40～80%、厚みが0.05～0.12mmであるアルカリ電池セパレータ。

【請求項2】 上記湿式製造法により成形された不織布において、

芯鞘複合繊維の重量比が、20～100重量%であって、

芯鞘複合繊維以外の繊維は、芯鞘複合繊維の芯部ポリマーと同じ材質からなり、その形状が芯鞘複合繊維と同じである請求項1に記載のアルカリ電池セパレータ。

【請求項3】 上記芯鞘複合繊維は、その長さが3～20mmである請求項1または請求項2に記載のアルカリ電池セパレータ。

【請求項4】 上記芯鞘複合繊維の鞘部ポリマーは、その融点が芯部ポリマーよりも20～50℃低く、かつ極細繊維不織布を構成する極細繊維よりも20℃以上低い請求項1～3のいずれか1項に記載のアルカリ電池セパレータ。

【請求項5】 上記湿式製造法により成形された不織布は、芯鞘複合繊維の直径が7～30μm、その目付が10～50g/㎡であり、

極細繊維不織布は、極細繊維の直径が1～7μm、その目付が2～10g/㎡であって、

この不織布とこの極細繊維不織布との重量比が、1:1～10:1である請求項1～4のいずれか1項に記載のアルカリ電池セパレータ。

【請求項6】 上記不織布と極細繊維不織布とは、ポリオレフィン系繊維からなり、親水化処理されたものである請求項1～5のいずれか1項に記載のアルカリ電池セパレータ。

【請求項7】 鞘部ポリマーの融点が芯部ポリマーよりも20～50℃低くかつ極細繊維よりも20℃以上低いものであり、その長さが3～20mm、直径が7～30μmの芯鞘複合繊維を含む繊維を、溶媒と混合してスラリーを製造し、このスラリーを抄紙して不織布とし、この不織布の両面に、直径1～7μmの極細繊維よりなる極細繊維不織布を接触させ、これらを加熱することにより、不織布と極細繊維不織布とを融着させるアルカリ電池セパレータの製造方法。

【請求項8】 上記芯鞘複合繊維を含む繊維は、芯鞘複合繊維の重量比が、20～100重量%であって、芯鞘複合繊維以外の繊維は、芯鞘複合繊維の芯部ポリマーと同じ材質からなり、その形状が芯鞘複合繊維と同じである請求項7に記載のアルカリ電池セパレータの製造方法。

【請求項9】 上記極細繊維不織布は、ポリオレフィン

系の溶融物を高速気流中に押し出し、牽引細化し、移動するスクリーン上に捕集して得たものである請求項7または請求項8に記載のアルカリ電池セパレータの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ニッケルカドミウム電池、ニッケル水素電池、ニッケル亜鉛電池などのアルカリ電池に使用される電池用セパレータおよびその製造法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、携帯電話機のような携帯機器に用いられる電池として単位体積当たりもしくは単位重量当たりのエネルギー密度の高いアルカリ電池に対する需要が高まっている。そのため、アルカリ電池の高容量化が益々求められるようになってきており、その一つの試みとして、アルカリ電池の中で電池の正極と負極の絶縁およびそれぞれの極の粉末状活物質の移行防止と電池反応に預かる電解液の保持を受け持つセパレータの厚みを薄くして全体の電池容積を減少させる試みが行われている。

【0003】従来、アルカリ二次電池用セパレータとしてナイロン繊維、ポリプロピレン繊維等からなる乾式製造法の短繊維不織布（適当な長さに切断した繊維を多数積み重ねてウェブを形成し、その繊維を互いに接着した不織布）が用いられてきた。前記のごとく、セパレータの薄肉化が求められるようになり、従来の乾式製造法による短繊維不織布では、単純にその厚みを薄くするのみでは、円滑な電池反応を行わせるに必要な電解液量を保持する機能（この機能を保液性と呼ぶ）が維持できなくなってきた。また、乾式製造法による短繊維不織布は、不織布を構成する繊維の繊維径が通常10μm以上であり、繊維間の空隙径が大きく、電池の正、負極を構成する粉末状の活物質の移行を防止する機能（この機能を絶縁性と呼ぶ）が、セパレータを薄くすることにより低下する問題があった。

【0004】乾式製造法により、この問題を解決するにはセパレータを構成する繊維の径を細くすれば良いが、10μm以下の短繊維は、かさ高く、繊維同士の絡みが強いので、繊維をほぐして均一な厚みのウェブを形成することが難しくなり、コストの高いセパレータとなってしまう欠点がある。

【0005】これらの問題を解決する方法として、以下のようなものが提案されている。溶融ポリマーを高速気流中に押し出し、牽引細化し、移動するスクリーン上に捕集して不織布とする方法において、複数のポリマーノズルが直線上に配置され、そのポリマーノズル列の両側に高速気流を形成する一対の気体スリットノズルが配置されているメルトブロー法によりメルトブロー不織布を製造し、これをセパレータとするというものである。メ

ルトブロー不織布は極細繊維から構成されているため、空隙率を高くすることができ、単位体積当たりの電解液量をより多く保持できる。また、繊維間の空隙を小さくできるため、セパレータを薄くしても絶縁性が確保でき、前記の問題を解決するために有効である。

【0006】しかし、メルトブロー不織布は繊維径が細化されているものの、分子配向と結晶化はそれほど進まず、通常法で紡糸延伸された繊維に比べると、低分子配向、低結晶性となり繊維自身の強度が低くなってしまう欠点を持っている。また、不織布としても繊維配向がマシンの流れ方向だけでなく直角方向及び厚み方向にも配向しており比較的ランダムであるため、さらに機械強度が低くなってしまうという欠点も合わせて持っている。アルカリ電池の組立工程において、正極板と負極板にセパレータを挟んで、渦巻き状に巻き込む工程があるが、強度の低いメルトブロー不織布のみで構成されているアルカリ電池セパレータは、この工程でセパレータに対して巻き込み方向に張力が加わり、セパレータが切断してしまう不都合があった。

【0007】一般に、不織布の強度を向上させるには目付を増やせばよいが、セパレータの厚みを一定にした場合、目付の増加はセパレータ内部の空隙率を低下させることとなり、セパレータの性能として重要な保液性、通気性（電池の充電時、正極で発生した酸素ガスを負極へ円滑に移動させる機能）を損なってしまう。また、目付のアップは製造コストのアップにつながり、特に製造コストの高いメルトブロー不織布においては問題である。このようにメルトブロー不織布を用いて厚みの薄いセパレータを作ると極板間の絶縁性、電解液の保液性は維持することはできるが、反面、強度、通気性については低下させてしまう欠点がある。

【0008】このメルトブロー不織布の欠点を解決するため、他の不織布又は織布等と積層することが特開昭60-9056号公報、特開昭61-281454号公報、特開平2-49350号公報、特開平5-174806号公報、特開平5-314961号公報等で提案されている。

【0009】特開昭60-9056号公報には、ポリプロピレン極細繊維不織布（0.01～0.05d）と耐アルカリ性合成繊維不織布（0.5～5d）とを貼り合せ2層構造にすることにより、保液性に優れ、強度が維持できるセパレータが提案されている。しかし、この発明では、通気性がほとんど改善されない。特開昭61-281454号公報には、単独又は積層した極細繊維不織布に織物などを張り合わせることににより、絶縁性と通気性とに優れたセパレータが提案されている。しかし、この発明のセパレータの厚みは、0.3mm以上であり肉厚の薄いセパレータを前提としていない。特開平2-49350号公報には、親水性ポリマーを使用したメルトブロー極細繊維不織布と耐アルカリ性合成繊維不織布と

を貼り合せ2層構造にすることにより、保液性の偏在化を防ぎ、強度を維持したセパレータが提案されている。しかし、この発明では、通気性の改善がなされない。

【0010】特開平5-174806号公報には、メルトブロー極細繊維不織布とメルトブロー極細繊維不織布に水流絡合処理を施したものとを熱圧着により貼り合せ2層構造にすることにより、メルトブロー極細繊維不織布に絶縁性を担わせ、水流絡合不織布に通気性を担わせたセパレータが提案されている。しかし、この発明は、メルトブロー極細繊維不織布はエネルギーコストが高く、生産性も合成繊維不織布に比べ圧倒的に劣るため、コスト的には非常に高くなるという課題を有している。特開平5-314961号公報には、ナイロン系メルトブロー極細繊維不織布と平均繊維径の太い（1.5d～2d）不織布とを積層一体化することにより、通気性、ドライアウト現象（セパレータ内に保持されている電解液が隣接する多孔質構造の電極に毛管現象により吸い取られてしまう現象）を改善したセパレータが提案されている。しかし、この発明は、セパレータ材質にナイロン系を使用しているため、特にニッケル水素電池において自己放電が多くなるという課題を有している。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】上述のように従来の乾式製造法による不織布においては、絶縁性、保液性を確保しようとする、どうしても厚みを薄くすることができなかった。また、上述のように絶縁性、保液性を確保するために提案されたメルトブロー不織布は、強度、通気性において極端に劣り、また製造コストにおいても劣るためほとんど実用化されていない。また、両者の長所のみを生かすために、上述のメルトブロー不織布と乾式製造法による不織布との積層一体化は性能、製造コストの面でまだ不十分である。

【0012】本発明は極細繊維不織布と不織布との積層一体化をさらに押し進め、上記従来技術では成し得なかったセパレータの薄肉化を行い、セパレータの製造コストを引き下げ、絶縁性、強度、保液性および通気性を高いレベルで維持できるセパレータを提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明は、低融点の鞘部ポリマーと高融点の芯部ポリマーからなる芯鞘複合繊維を含む湿式製造法により成形された不織布（以下、単に不織布と称する）の両側に、極細繊維不織布を接着した積層不織布であって、目付が15～55g/m<sup>2</sup>、空隙率が40～80%、厚みが0.05～0.12mmのアルカリ電池セパレータである。

【0014】ここで、湿式製造法とは、水などの溶媒に繊維を分散させスラリー状にし、このスラリーを抄紙することにより不織布を成形する方法である。このように製造された不織布は、繊維の存在に濃淡がなく、均一性

が極めて高い。これは、溶媒中において繊維が均一分散するからである。したがって、この不織布がセパレータとして使用された場合は、絶縁性、強度、保液性および通気性において、極めて高い性能を示すことができる。

【0015】従来の湿式製造法は、繊維を溶媒に混入しスラリー状にする際に、繊維同士が絡まる、あるいは抄紙後に乾燥工程が必要で不織布の製造コストが高くなるなどの問題点があった。このような理由により、セパレータとしての不織布の製造には、湿式製造法は、乾式製造法に比べて用いられることが少なかった。しかし、近年の製造技術の進歩により、これらの問題点が改善され、均一性の高い不織布が容易に製造できるようになった。

【0016】湿式製造法以外の不織布の製造方法としては、乾式、スパンボンド製造法などが挙げられる。乾式製造法による不織布は、強度が十分に製造コストも低いので、セパレータとして好ましい。しかし、目付を下げるすなわちその厚みを薄くした場合に、繊維の濃淡が目立つようになる。したがって、セパレータとしてより薄いものが求められている現状において、乾式製造法による不織布は、その要求を十分に満たせなくなっている。また、スパンボンド製造法による不織布は、繊維の濃淡が激しく均一でないで、セパレータに適さない。

【0017】なお、本発明において、不織布は湿式製造法により製造されるが、極細繊維不織布は湿式製造法に限らず乾式製造法もしくはスパンボンド製造法により製造されても構わない。この極細繊維自体の製造方法は、ポリオレフィン系の溶融物を高速度流動中に押し出し、牽引細化し、移動するスクリーン上に捕集する方法が好ましい。この方法により製造された極細繊維は、均一性が高いので、目付の低い極細繊維不織布であっても均一に製造できる。

【0018】本発明のセパレータは、厚みが0.05～0.12mmであって、十分な強度を確保するために、目付が15～55g/㎡必要である。この目付が15g/㎡より低い場合は、繊維の量が少なくなり、セパレータとして必要な強度が確保できなくなる。反対に、目付が55g/㎡より高い場合は、繊維の量が多くなりすぎ、通気性に悪影響を及ぼす。セパレータの絶縁性、保液性、通気性および強度などを高い水準で維持させるために、本発明は、その空隙率を40～80%とする。また、さらに好ましくは、45～75%とする。上記範囲内において、電池の種類、用途を考慮して、セパレータの厚みおよび目付を選択することができる。

【0019】構成する繊維の径と目付とが一定であれば、セパレータの強度は、繊維自身の強度および繊維同士の接着強度に由來する。セパレータの厚みを薄くしながら保液性を高めるためには、その目付を小さくする必要があり。しかし、セパレータの目付を小さくすると、

その強度が不足する場合がある。そこで、本発明は、目付を小さくしながらその強度を維持させるために、不織布の繊維同士を融着させ、さらに不織布と極細繊維不織布とを融着させる。

【0020】本発明では、不織布の材料として芯鞘複合繊維を含む繊維を使用する。この芯鞘複合繊維は、周辺部の鞘部ポリマーが中心部の芯部ポリマーよりも、その融点が低いものである。このことにより、芯部ポリマーに影響を与えずに鞘部ポリマーだけを溶融させることが可能になる。すなわち、本発明は、芯部ポリマーを不織布の形状を維持させる骨格として利用し、鞘部ポリマーを繊維同士の接着剤として使用する。したがって、本発明のセパレータは、その成形時において、厚みおよび空隙率を維持したまま、その強度だけを向上させることができる。

【0021】なお、芯鞘複合繊維における芯部ポリマーと鞘部ポリマーとの比率は、特に限定されない。芯部ポリマーの比率が高い場合は、不織布の強度が高くなる。

【0022】不織布を挟み込みように極細繊維不織布を存在させるのは、電極内の活物質がセパレータの中に入り込むことを防止するすなわち絶縁性を向上させるためである。極細繊維不織布は、内部の空孔が小さいので、活物質がその中に自由に入り込めない。この活物質がセパレータを通過し対局まで達してしまうと、電池として使用できなくなり、寿命となる。そこで、不織布の両側に極細繊維不織布を接着させ、電池の長寿命化を図る。しかしながら、極細繊維不織布は、その内部の空孔が小さいため通気性が悪く、また強度的に弱いので不織布の強度が不足し易いなどの好ましくない特徴も併せ持つ。したがって、極細繊維不織布を使用する場合は、不織布と極細繊維不織布との特徴を考慮し、それらの比率を適宜調整する必要がある。

【0023】また、本発明の不織布は、芯鞘複合繊維の重量比が20～100重量%であって、芯鞘複合繊維以外の繊維（以下、補助繊維と称する）が、芯部ポリマーと同じ材質からなり、芯鞘複合繊維と同じ形状であることが好ましい。芯鞘複合繊維は、芯鞘複合繊維同士、芯鞘複合繊維と補助繊維、芯鞘複合繊維と極細繊維とを融着させるために用いられる。しかし、芯鞘複合繊維は、一般に高価であり、その強度も芯部ポリマーだけで製造された繊維に比べて低い。したがって、不織布における芯鞘複合繊維の重量比は、必ずしも100重量%である必要はなく、繊維同士の融着が可能であり、セパレータが必要な強度を得られる程度であれば十分である。

【0024】また、補助繊維は、特に限定されるものではないが、芯鞘複合繊維と一緒に溶媒に混入されスラリーにされることが好ましい。この場合、スラリー中で芯鞘複合繊維と補助繊維とが均一分散できるように、補助繊維の形状は、芯鞘複合繊維と同じであることが好ましい。さらに、補助繊維は、芯部ポリマーと同じ材質で

あることが好ましい。これは、鞘部ポリマーとの接着性を高め、補助繊維自体に一定の強度を担わせるためである。

【0025】なお、湿式製造法において、スラリー中の繊維の分散性を高め、均一な不織布を製造するために、芯鞘複合繊維および補助繊維は、長さが3~20mmであることが好ましい。この長さが3mmより短い場合は、繊維同士の絡みが少なくなり過ぎ、不織布の強度すなわちセパレータの強度が足りなくなる。反対に、この長さが20mmより長くなれば、スラリー中で繊維が均等に攪拌し難くなるので、均一な不織布を製造し難くなる。

【0026】この芯鞘複合繊維の鞘部ポリマーは、その融点が芯部ポリマーよりも20~50℃低く、かつ極細繊維よりも20℃以上低いものであることが好ましい。すなわち、熔融温度が最も低いポリマーを鞘部にすることにより、この鞘部ポリマーのみが熔融する温度に加熱することで、不織布および極細繊維不織布の空隙率などを変化させることなく、これらを接着すなわち融着させることができる。

【0027】その具体的方法として、加熱したカレンダーロールの間に、極細繊維不織布—不織布—極細繊維不織布の順に重ねた積層不織布を通し、加熱加圧して融着させる熱圧着成形方法が挙げられる。この方法では、カレンダーロールの表面温度を、極細繊維の熔融開始温度より低くすなわち融点よりも10~50℃低く、かつ鞘部ポリマーの熔融開始温度よりも5~20℃高く設定する。この設定温度が極細繊維の融点より低くてもその熔融開始温度より高ければ、極細繊維が部分的に熔融を始め、カレンダーロールに付着してしまう。したがって、カレンダーロールは、その熱が極細繊維を通過して鞘部ポリマーだけを熔融するように、その表面温度を調節される。カレンダーロールの表面温度は、成形速度、成形雰囲気温度、生産量、季節などによって影響されるので、その使用状況により微調整を要する。ここで、融点とは示差走査熱量計(DSC)の吸熱量がピークを示すときの温度であり、熔融開始温度とは吸熱量に変化が現れるときの温度である。なお、極細繊維不織布は、不織布の両側で必ずしも同じである必要はなく、それぞれポリマーの種類、目付、繊維径等の異なるものであってもよい。特に、電池の種類、極板のタイプによっては正極側と負極側において目付、繊維径を変えた方がよい場合がある。

【0028】芯鞘複合繊維の径は、特に限定されるものではないが、好ましくは7~30μmであり、さらに好ましくは7~15μmである。また、その長さは、好ましくは3~20mmであり、さらに好ましくは5~10mmである。繊維の径が7μmより細く、かつ繊維の長さが3mmより短いもしくは20mmより長い場合は、不織布の抄紙が難しく、生産コストが高くなる。また、繊維の径が30μmより太い場合は、セパレータの絶縁性、保液性

が悪くなる。また、特に限定されるものではないが、極細繊維不織布において、極細繊維の直径は1~7μm、目付は2~10g/m<sup>2</sup>であることが好ましい。これは、セパレータとしての絶縁性、保液性および通気性などに関して、この範囲で最もバランスが取れているからである。さらに、不織布と極細繊維不織布との重量比、すなわち(不織布):(極細繊維不織布)は、1:1~10:1であることが好ましい。さらに好ましくは、1:1~5:1である。上記の好ましい範囲の条件を満たすセパレータは、その目付が15~55g/m<sup>2</sup>である。

【0029】芯鞘複合繊維の鞘部ポリマーと極細繊維とに使用するポリマーは、親水性であることが好ましい。これは、電池の電解液が強アルカリ液であるため、これらの繊維が親水性であることにより、セパレータの保液性が高まるからである。また、電池の充放電は強烈な電気化学反応を伴うので、これらのポリマーは化学的に安定なポリオレフィン系であることが好ましい。しかし、ポリオレフィン系は、疎水性であるため、そのままではセパレータの保液性を高めることができない。したがって、鞘部ポリマーと極細繊維とは、ポリオレフィン系繊維に親水化処理を施したものであることが好ましい。なお、この親水化処理は、特に限定するものではなく、公知の方法が使用できる。たとえば、公知の方法として、スルホン化処理などを挙げるができる。

【0030】

【発明の実施の形態】以下、実施例を挙げて本発明を説明する。なお、実施例における測定方法および定義は、以下の通りである。

【0031】(平均繊維径) 走査型電子顕微鏡を用いて1,000倍で写真撮影を行い、その写真中の任意の200本の繊維の径を測定し、算術平均した値である。本発明における繊維の径および直径に相当するものである。なお、単位はμmである。

【0032】(強度) 繊維の流れ方向(マシン方向)を長さとし、長さ20cm、幅5cmの不織布を引張試験器に掛け、不織布が切れた際の荷重値を不織布の強度とする。なお、単位はkg/5cm幅である。

【0033】(空隙率)

$$\text{空隙率(\%)} = (\rho_0 - \rho) / \rho \times 100$$

ここで ρ : 不織布の目付と厚みから算出される見かけ密度

ρ<sub>0</sub> : 不織布を構成している合成繊維の密度である。

【0034】(通気性) フラジール型試験器を用いて、JIS L 1096にしたがい測定した値である。なお、単位は(ml/cm<sup>2</sup>)/sである。

【0035】(保液率)

$$\text{保液率(\%)} = (W_1 - W) / W \times 100$$

ここで W : セパレータの元の重量

W<sub>1</sub> : 試料を30% KOH溶液に1時間浸し、引き上げ

て自由に吊り下げた状態で10分間放置した後の重量である。

【0036】(目付ムラ)セバレータの背面に蛍光投影器を設置し、セバレータを透過した光の均一性を目視にて観察する。透過光に部分的な強弱が有れば、繊維の存在に濃淡があるということである。

【0037】

【実施例】

(実施例1) 芯部ポリマーがポリプロピレン(融点160℃)、鞘部ポリマーがポリエチレン(融点130℃)であり、平均繊維径が11 $\mu$ m、繊維の長さが5mmである芯鞘複合繊維を用いて不織布を製造した。抄紙は一般的な方法にしたがい、目付が21g/m<sup>2</sup>の不織布を得た。この不織布の強度は、7.7kg/5cm幅であった。

【0038】また、ポリプロピレン(融点165℃、溶融開始温度144℃、MFR=100g/10min)、平均繊維径が4 $\mu$ mの極細繊維を用いて、メルトブロー法により、目付が5g/m<sup>2</sup>の極細繊維不織布を得た。ここで、MFRとは、メルトフローレートの略であり、JIS K 7210で規定されたポリマーの流動性を示す評価方法の1つである。具体的には、230℃に加熱され一定の圧力を掛けられたポリマーが、標準ダイから10分間に流れ出る重量で表される。

【0039】不織布の両側に極細繊維不織布を重ね合わせ、これを表面温度135℃のカレンダーロールに通し、厚みを0.1mmに圧着成形した。このセバレータは、目付が31g/m<sup>2</sup>であった。

【0040】そして、このセバレータを120℃の濃硫酸に60分間浸し、その表面をスルホン化処理すなわち親水化処理した。

【0041】このセバレータは、空隙率が66%、強度が10.2kg/5cm幅、通気性が11.4(ml/cm<sup>2</sup>)/s、保液率が188%であった。また、目付ムラは、確認できなかった。

【0042】(実施例2) 実施例1と同じ不織布の両面に、平均繊維径が2 $\mu$ m、目付が5g/m<sup>2</sup>の極細繊維不織布を、実施例1と同様の方法で接着した。実施例1と同様に、これをスルホン化処理して、厚みが0.10mm、目付が31g/m<sup>2</sup>のセバレータを製造した。このセバレータは、空隙率が66%、強度が9.8kg/5cm幅、通気性が4.6(ml/cm<sup>2</sup>)/s、保液率が197%であった。また、目付ムラは、確認できなかった。

【0043】(実施例3) 実施例1と同じ方法で、目付が17g/m<sup>2</sup>の不織布と、平均繊維径が4 $\mu$ mで目付が4g/m<sup>2</sup>の極細繊維不織布とを製造した。そして、実施例1と同じ方法で、厚みが0.07mm、目付が25g/m<sup>2</sup>であるセバレータを得た。このセバレータにも、実施例1と同様のスルホン化処理を施す。このセバレータは、空隙率が61%、強度が7.6kg/5cm幅、通気性が10.6(ml/cm<sup>2</sup>)/s、保液率が151%であった。また、目付ム

ラは、確認できなかった。

【0044】(比較例1) メルトブロー法により実施例1と同じ方法で、目付が32g/m<sup>2</sup>、平均繊維径が2 $\mu$ mの極細繊維不織布を製造した。これを、表面温度135℃のカレンダーロールに通し、その厚みを0.1mmに圧着成形し、実施例1と同じ方法で親水化処理し、セバレータを得た。このセバレータは、空隙率が65%、強度が4.8kg/5cm幅、通気性が1.2(ml/cm<sup>2</sup>)/s、保液率が206%であった。また、目付ムラは、確認できなかった。

【0045】(比較例2) 実施例1と同じ方法で、目付が17g/m<sup>2</sup>の不織布を製造した。これを2枚重ね合わせ、表面温度110℃のカレンダーロールに通し、その厚みを0.1mmに圧着成形し、実施例1と同じ方法で親水化処理を行い、目付が34g/m<sup>2</sup>のセバレータを得た。このセバレータは、空隙率が63%、強度が14.2kg/5cm幅、通気性が44.3(ml/cm<sup>2</sup>)/s、保液率が81%であった。また、目付ムラは、確認できなかった。

【0046】(比較例3) 乾式製造法により、平均繊維径が18 $\mu$ m、繊維長が51mmである実施例1と同じ材質の芯鞘複合繊維を、ランダムに積重した不織布を得た。エアースルー法により、この不織布の内部まで138℃のホットエアーを通過させ、鞘部ポリマーを溶融させ繊維交差点を融着させた。この不織布は、目付が32g/m<sup>2</sup>であった。これを表面温度110℃のカレンダーロールに通し、その厚みを0.1mmに圧着成形し、実施例1と同じ方法で親水化処理して、セバレータを得た。このセバレータは、空隙率が65%、強度が13.6kg/5cm幅、通気性が82.5(ml/cm<sup>2</sup>)/s、保液率が66%であった。また、目付ムラが、散見された。

【0047】上記実施例1、2、3と比較例1、2、3とを比較することにより、強度、通気性および保液率において、実施例の方がバランスのよいことが判る。特に、比較例2、3のようにセバレータが不織布のみの構成である場合は、強度は確保できるが通気性が大きくなりすぎ、保液率が大幅に悪くなることが判る。

【0048】また、比較例1のようにセバレータが極細繊維不織布のみの構成では、保液率は良好であるが強度がなく実用化が難しいことが判る。さらに、比較例2と比較例3とを比較することにより、乾式製造法による不織布は、湿式製造法による不織布に比べて、目付ムラが発生し易いことが判る。

【0049】

【発明の効果】本発明のアルカリ電池セバレータは、保液性、絶縁性および通気性において、乾式製造法によるセバレータよりも優れる。また、電池の製造上で必要な強度を維持しつつ、その厚みを薄くすることが可能になる。したがって、電池のエネルギー密度の向上に寄与できると共に、セバレータの製造コストの低減をも図ることができる。

[Claim(s)]

[Claim 1] Alkaline cell separator 40 - 80% and whose thickness it is the laminating nonwoven fabric which pasted up the super-thin fiber nonwoven fabric on the both sides of the nonwoven fabric fabricated by the wet process containing the sheath-core bicomponent fiber which consists of sheath section polymer of the low melting point, and core part polymer of a high-melting point, and 15 - 55 g/m<sup>2</sup> and voidage are 0.05-0.12mm for eyes.

[Claim 2] In the nonwoven fabric fabricated by the above-mentioned wet process, the weight ratio of a sheath-core bicomponent fiber is 20 - 100 % of the weight, fiber other than a sheath-core bicomponent fiber consists of the same quality of the material as the core part polymer of a sheath-core bicomponent fiber, and it is the alkaline cell separator according to claim 1 as a sheath-core bicomponent fiber with the same configuration.

[Claim 3] The above-mentioned sheath-core bicomponent fiber is alkaline cell separator according to claim 1 or 2 the length of whose is 3-20mm.

[Claim 4] The sheath section polymer of the above-mentioned sheath-core bicomponent fiber is alkaline cell separator given in any 1 term of the claims 1-3 with it. [ the melting point lower 20-50 degrees C than core part polymer and and ] [ lower 20 degrees C or more than the super-thin fiber which constitutes a super-thin fiber nonwoven fabric ]

[Claim 5] It is alkaline cell separator given in any 1 term of the claims 1-4 whose weight ratios of this nonwoven fabric and this super-thin fiber nonwoven fabric of a super-thin fiber nonwoven fabric the diameters of a sheath-core bicomponent fiber are [ 7-30 micrometers and the eyes of those of the nonwoven fabric fabricated by the above-mentioned wet process ] 10 - 50 g/m<sup>2</sup>, 1-7 micrometers and the eyes of those are [ the diameters of super-thin fiber ] 2 - 10 g/m<sup>2</sup>, and are 1:1-10:1.

[Claim 6] The above-mentioned nonwoven fabric and a super-thin fiber nonwoven fabric are alkaline cell separator given in any 1 term of the claims 1-5 which consist of a polyolefin fiber and are hydrophilicity--ization-processed.

[Claim 7] 20-50 degrees C, the melting point of sheath section polymer is low, and lower than super-thin fiber from core part polymer 20 degrees C or more. The fiber containing the sheath-core bicomponent fiber whose diameter the length is 3-20mm, and is 7-30 micrometers By mixing with a solvent, manufacturing a slurry, carrying out paper making of this slurry, considering as a nonwoven fabric, contacting the super-thin fiber nonwoven fabric which becomes both sides of this nonwoven fabric from super-thin fiber with a diameter of 1-7 micrometers, and heating these The manufacture method of alkaline cell separator of making a nonwoven fabric and a super-thin fiber nonwoven fabric welding.

[Claim 8] The weight ratio of a sheath-core bicomponent fiber is 20 - 100 % of the weight, fiber other than a sheath-core bicomponent fiber consists of the same quality of the material as the core part polymer of a sheath-core bicomponent fiber, and the fiber containing the above-mentioned sheath-core bicomponent fiber is the manufacture method of the alkaline cell separator according to claim 7 as a sheath-core bicomponent fiber with the same configuration.

[Claim 9] The above-mentioned super-thin fiber nonwoven fabric is the manufacture method of alkaline cell separator according to claim 7 or 8 of carrying out the uptake of



the melt of a polyolefine system, and obtaining it on the screen which extrudes and \*\*\*\*\*-izes and moves into a high-speed flow.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the separator for cells used for alkaline cells, such as a nickel-cadmium battery, a nickel hydride battery, and a nickel zinc cell, and its manufacturing method.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, per unit volume or the need over an alkaline cell with the high energy density per unit weight is increasing as a cell used for a pocket device like a portable telephone. Therefore, the attempt which thickness of the separator which takes charge of maintenance of the electrolytic solution which asks for high capacity-ization of an alkaline cell increasingly and is kept in an alkaline cell as the one attempt to shift prevention and the cell reaction of an insulation of the positive electrode of a cell and a negative electrode and the powdered active material of each pole is made [ attempt ] thin, and decreases the whole cell capacity is performed.

[0003] Conventionally, the staple-fiber nonwoven fabric (nonwoven fabric which accumulated much fiber cut to suitable length, formed the web, and pasted up the fiber mutually) of a dry process which consists of nylon fiber, a polypropylene fiber, etc. as separator for alkali rechargeable batteries has been used. The thinning of separator comes to be called for and it is impossible to maintain like the above the function (for this function to be called solution retention) to hold the amount of electrolytic solutions required for making a cell reaction smooth only by making the thickness thin simply perform, by the staple-fiber nonwoven fabric by the conventional dry process. Moreover, the diameter of fiber of the fiber which constitutes a nonwoven fabric was usually 10 micrometers or more, and the staple-fiber nonwoven fabric by the dry process had the large diameter of hole between fiber, and had the problem which falls when the function (this function is called insulation) to prevent shift of the powdered active material which constitutes positive [ of a cell ] and a negative electrode makes separator thin.

[0004] although what is necessary is just to make thin the path of the fiber which constitutes separator by the dry process to solve this problem -- a staple fiber 10 micrometers or less -- bulk -- it is high, and since the debt of fiber is strong, there is a fault from which it becomes difficult from which to unfold fiber and to form the web of uniform thickness, and it becomes the high separator of cost

[0005] The following is proposed as a method of solving these problems. In the method of carrying out a uptake and making it into a nonwoven fabric on the screen which extrudes and \*\*\*\*\*-izes melting polymer and moves it into a high-speed flow, two or more polymer nozzles are arranged on a straight line, a melt blow nonwoven fabric is manufactured by the melt blowing method the gas slit nozzle of the couple which forms a high-speed flow in the both sides of the polymer nozzle train is arranged, and this is made into separator. Since the melt blow nonwoven fabric consists of super-thin fiber, it can make voidage high and can hold more amounts of electrolytic solutions per unit volume. Moreover, it is effective in order to be able to secure insulation and to solve the aforementioned problem, even if it makes separator thin, since the diameter of hole between fiber can be made small.

[0006] However, although, as for the melt blow nonwoven fabric, the diameter of fiber is

\*\*ized, molecular orientation and crystallization do not progress so much, but have the fault to which it becomes low-molecular orientation and low crystallinity compared with the fiber by which spinning extension was usually carried out by law, and own intensity of fiber becomes low. Moreover, fiber orientation is carrying out orientation not only in the flow direction of a machine but in the right-angled direction and the thickness direction also as a nonwoven fabric, and since it is comparatively random, it also doubles and has the fault that mechanical strength will become low further. Having added tension in the direction of contamination to separator at this process, and the alkaline cell separator which consists of only strong low melt blow nonwoven fabrics having unarranged [ which separator cuts ], although there was a process which sets like the erector of an alkaline cell, inserts separator into a positive-electrode board and a negative-electrode board, and is involved in in the shape of a whorl.

[0007] Although what is necessary is just to increase eyes to raise the intensity of a nonwoven fabric generally, when thickness of separator is fixed, the increase in eyes will make the voidage inside separator fall, and will spoil solution retention important as a performance of separator, and permeability (function for which the oxygen gas which occurred in the positive electrode is smoothly moved to a negative electrode at the time of charge of a cell). Moreover, the rise of eyes leads to the rise of a manufacturing cost, and is a problem in a melt blow nonwoven fabric especially with a high manufacturing cost. Thus, although the insulation between plates and the solution retention of the electrolytic solution are maintainable if separator with thin thickness is made using a melt blow nonwoven fabric, on the other hand about intensity and permeability, there is a fault to reduce.

[0008] In order to solve the fault of this melt blow nonwoven fabric, carrying out a laminating to other nonwoven fabrics or textile fabrics is proposed by JP,60-9056,A, JP,61-281454,A, JP,2-49350,A, JP,5-174806,A, JP,5-314961,A, etc.

[0009] By making a polypropylene super-thin fiber nonwoven fabric (0.01-0.05d) and an alkali-proof synthetic-fiber nonwoven fabric (0.5-5d) into lamination two-layer structure, it excels in solution retention and the separator which can maintain intensity is proposed by JP,60-9056,A. However, in this invention, permeability is hardly improved.

Independent or the separator excellent in insulation and permeability is proposed by JP,61-281454,A by making textiles etc. rival in the super-thin fiber nonwoven fabric which carried out the laminating. However, the thickness of the separator of this invention is 0.3mm or more, and is not premised on thick thin separator. By making into lamination two-layer structure the melt blow super-thin fiber nonwoven fabric and the alkali-proof synthetic-fiber nonwoven fabric which used hydrophilic polymer, solution retention maldistribution-ization is prevented in JP,2-49350,A, and the separator which maintained intensity is proposed. However, an improvement of permeability is not made in this invention.

[0010] The separator which made the melt blow super-thin fiber nonwoven fabric bear insulation, and made the stream interlaced nonwoven fabric bear permeability is proposed by JP,5-174806,A by making into lamination two-layer structure by thermocompression bonding what performed stream interlaced processing to the melt blow super-thin fiber nonwoven fabric and the melt blow super-thin fiber nonwoven fabric. However, it has the technical problem that this invention becomes very [ in cost ] high since a melt blow super-thin fiber nonwoven fabric has high energy cost and productivity is also

overwhelmingly inferior in it compared with a synthetic-fiber nonwoven fabric. The separator which has improved permeability and the dryout phenomenon (phenomenon sucked up by the electrode of the porous structure which the electrolytic solution currently held in separator adjoins according to capillarity) is proposed by the JP,5-314961, A official report by carrying out the laminating unification of a nylon system melt blow super-thin fiber nonwoven fabric and the thick (1.5d-2d) nonwoven fabric of the diameter of average fiber. However, since this invention is using the nylon system for the separator quality of the material, it has the technical problem that self-discharge increases in a nickel hydride battery.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As mentioned above, in the nonwoven fabric by the conventional dry process, when it was going to secure insulation and solution retention, thickness was never able to be made thin. Moreover, since it is extremely inferior in intensity and permeability and is inferior also in a manufacturing cost, the melt blow nonwoven fabric proposed in order to secure insulation and solution retention as mentioned above is hardly put in practical use. Moreover, the field of a performance and a manufacturing cost of the laminating unification with the nonwoven fabric according only both advantage to an above-mentioned melt blow nonwoven fabric and a dry process is still inadequate for an energize sake.

[0012] this invention pushes further the laminating unification with a super-thin fiber nonwoven fabric and a nonwoven fabric, with the above-mentioned conventional technology, it performs the thinning of the separator which could not be accomplished, reduces the manufacturing cost of separator, and aims at offering the separator which can maintain insulation, intensity, solution retention, and permeability on high level.

[0013]

[Means for Solving the Problem] this invention is the laminating nonwoven fabric which pasted up the super-thin fiber nonwoven fabric on the both sides of the nonwoven fabric (a nonwoven fabric is only called hereafter) fabricated by the wet process containing the sheath-core bicomponent fiber which consists of sheath section polymer of the low melting point, and core part polymer of a high-melting point, and eyes are [ 15 - 55 g/m<sup>2</sup> and voidage ] the alkaline cell separator whose thickness is 0.05-0.12mm 40 to 80%.

[0014] Here, a wet process is the method of fabricating a nonwoven fabric by making solvents, such as water, distribute fiber, making it the shape of a slurry, and carrying out paper making of this slurry. Thus, the manufactured nonwoven fabric does not have a shade in existence of fiber, and its homogeneity is very high. This is because fiber distributes uniformly in a solvent. Therefore, when this nonwoven fabric is used as separator, a very high performance can be shown in insulation, intensity, solution retention, and permeability.

[0015] The dryness process was required after paper making, and the conventional wet process had troubles, like the manufacturing cost of a nonwoven fabric becomes high, or fiber twined, when mixing fiber in a solvent and making it the shape of a slurry. It was rare to use a wet process for such a reason at manufacture of the nonwoven fabric as separator compared with a dry process. However, these troubles are improved by progress of a manufacturing technology in recent years, and a homogeneous high nonwoven fabric can manufacture now easily.

[0016] As the manufacture method of nonwoven fabrics other than a wet process, dry

type, a span bond manufacturing method, etc. are mentioned. Intensity is enough, and a manufacturing cost is also a low and that of the nonwoven fabric by the dry process is desirable as separator. However, the shade of fiber comes to be conspicuous when eyes were lowered, i.e., the thickness is made thin. It is becoming impossible therefore, for the nonwoven fabric by the dry process to fully fill the demand in the present condition that the thinner thing as separator is called for. Moreover, since the shade of fiber is not violently uniform, the nonwoven fabric by the span bond manufacturing method is not suitable for separator.

[0017] In addition, in this invention, although a nonwoven fabric is manufactured by the wet process, a super-thin fiber nonwoven fabric may be manufactured not only according to a wet process but according to a dry process or a span bond manufacturing method. The manufacture method of this super-thin fiber itself has the desirable method of carrying out the uptake of the melt of a polyolefine system on the screen which extrudes and \*\*\*\*\*-izes and moves into a high-speed flow. Since homogeneity is high, the super-thin fiber manufactured by this method can be uniformly manufactured, even if it is the low super-thin fiber nonwoven fabric of eyes.

[0018] In order that thickness may be 0.05-0.12mm and may secure sufficient intensity, the eyes of the separator of this invention are 15 - 55 g/m<sup>2</sup> need. The amount of a low case of fiber becomes less [ these eyes ] than 15 g/m<sup>2</sup>, and it becomes impossible to secure intensity required as separator. On the contrary, when eyes are higher than 55 g/m<sup>2</sup>, the amount of fiber increases too much and it has a bad influence on permeability. In order to maintain insulation, solution retention, permeability, intensity, etc. of separator with the high level, this invention makes the voidage 40 - 80%. Furthermore, you may be 45 - 75% preferably. The thickness and the eyes of separator can be chosen as above-mentioned within the limits in consideration of the kind of cell, and a use.

[0019] If the path and eyes of fiber to constitute are fixed, the intensity of separator originates in own intensity of fiber and the bond strength of fiber. In order to raise solution retention, making thickness of separator thin, it is necessary to make the eyes small. However, the intensity may be insufficient if the eyes of separator are made small. Then, since this invention maintains the intensity, making eyes small, it makes the fiber of a nonwoven fabric weld and makes a nonwoven fabric and a super-thin fiber nonwoven fabric weld further.

[0020] In this invention, the fiber which contains a sheath-core bicomponent fiber as a material of a nonwoven fabric is used. The sheath section polymer of a periphery is [ the melting point of this sheath-core bicomponent fiber ] a low thing from the core part polymer of a core. It becomes possible to carry out melting only of the sheath section polymer by this, without affecting core part polymer. That is, core part polymer is used for this invention as a skeleton which maintains the configuration of a nonwoven fabric, and sheath section polymer is used for it as adhesives of fiber. Therefore, the separator of this invention can raise only the intensity, maintaining thickness and voidage at the time of the fabrication.

[0021] In addition, especially the ratio of the core part polymer and sheath section polymer in a sheath-core bicomponent fiber is not limited. When the ratio of core part polymer is high, the intensity of a nonwoven fabric becomes high.

[0022] It prevents that the active material in an electrode enters into separator, i.e., it is for raising insulation to put a nonwoven fabric and to make a super-thin fiber nonwoven

fabric exist like. Since a super-thin fiber nonwoven fabric has the internal small hole, an active material cannot enter freely into it. If this active material passes separator and reaches to a game, it will become impossible to use it as a cell, and will become a life. Then, a super-thin fiber nonwoven fabric is pasted up on the both sides of a nonwoven fabric, and reinforcement of a cell is attained. However, since a super-thin fiber nonwoven fabric has the small hole of the interior, and permeability is bad and weak in intensity, it also has the feature of the intensity of a nonwoven fabric tending to run short which is not desirable. Therefore, when using a super-thin fiber nonwoven fabric, in consideration of the feature of a nonwoven fabric and a super-thin fiber nonwoven fabric, it is necessary to adjust those ratios suitably.

[0023] Moreover, the weight ratio of a sheath-core bicomponent fiber is 20 - 100 % of the weight, fiber other than a sheath-core bicomponent fiber (auxiliary fiber is called hereafter) consists of the same quality of the material as core part polymer, and, as for the nonwoven fabric of this invention, it is desirable that it is the same configuration as a sheath-core bicomponent fiber. A sheath-core bicomponent fiber is used in order to make sheath-core bicomponent fibers, a sheath-core bicomponent fiber, auxiliary fiber and a sheath-core bicomponent fiber, and super-thin fiber weld. However, it compares with the fiber from which it is generally expensive and the intensity was also manufactured only by core part polymer, and a sheath-core bicomponent fiber is a low. Therefore, it does not necessarily need to be 100 % of the weight, weld between fiber is possible for the weight ratio of the sheath-core bicomponent fiber in a nonwoven fabric, and if separator is the grade which can obtain required intensity, it is enough.

[0024] Moreover, although especially auxiliary fiber is not limited, it is desirable for it to be mixed in a solvent together with a sheath-core bicomponent fiber, and to be made a slurry. In this case, as for the configuration of auxiliary fiber, it is desirable that it is the same as a sheath-core bicomponent fiber so that a sheath-core bicomponent fiber and auxiliary fiber can distribute uniformly in a slurry. Furthermore, as for auxiliary fiber, it is desirable that it is the same quality of the material as core part polymer. This is for raising an adhesive property with sheath section polymer, and making auxiliary fiber itself bear fixed intensity.

[0025] In addition, in a wet process, in order to raise the dispersibility of the fiber in a slurry and to manufacture a uniform nonwoven fabric, as for a sheath-core bicomponent fiber and auxiliary fiber, it is desirable that length is 3-20mm. When this length is shorter than 3mm, a debt of fiber decreases too much and the intensity of a nonwoven fabric, i.e., the intensity of separator, becomes less insufficient. If this length becomes longer than 20mm on the contrary, since it will be hard coming to agitate fiber in a slurry equally, it is hard coming to manufacture a uniform nonwoven fabric.

[0026] As for the sheath section polymer of this sheath-core bicomponent fiber, it is more desirable than core part polymer that the melting point is low 20-50 degrees C, and lower than super-thin fiber 20 degrees C or more. That is, these can be made to paste up namely, weld by heating to the temperature which only this sheath section polymer fuses when melting temperature makes low polymer the sheath section most, without changing the voidage of a nonwoven fabric and a super-thin fiber nonwoven fabric etc.

[0027] As the concrete method, through and the thermocompression bonding fabrication method which carries out [ the method ] heating pressurization and is made to weld are mentioned between the heated calendering rolls in the laminating nonwoven fabric piled